

ポリイミド前駆体系組成物、ポリイミド膜およびそれらを用いた積層体の製造方法

特開平 7 - 2 1 6 2 2 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 216225

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 8 月 15 日

(51) Int.Cl.⁴

C 0 8 L 79/08

C 0 8 K 3/08

識別記号

L R B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 7589

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 1 月 27 日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 丹羽 勝弘

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 三浦 康男

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体系組成物、ポリイミド膜およびそれらを用いた積層体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】ポリイミド前駆体またはポリイミドに、金属粉末をポリマの重量に対し 0.01 ~ 100% 混合させたことを特徴とするポリイミド前駆体組成物またはポリイミド組成物。

【効果】本発明によると、あらかじめポリイミド膜がパラジウム粉末を含有するので、上記工程が不要となり、メッキ効率が非常に優れたものとなる。また、従来の方法によるよりも、メッキ後の金属とポリイミドとの接着性も優れたものとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイミド前駆体系ポリマと、該ポリイミド前駆体系ポリマに対し0.01～100重量%の金属粉末を含有することを特徴とするポリイミド前駆体系組成物。

【請求項2】金属粉末が貴金属粉末であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項3】貴金属がパラジウム、銀または金であることを特徴とする請求項2記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項4】金属粉末の平均粒径が10 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項5】金属粉末の平均粒径が1 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項6】ポリイミド前駆体系ポリマがホリアミック酸であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項7】ポリイミド前駆体系ポリマが既開環ポリイミドであることを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項8】ポリイミド前駆体系ポリマが感光性を有することを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項9】ポリイミド前駆体系ポリマが、原料として少なくとも3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを反応させて得られるポリマを含有することを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項10】ポリイミド前駆体系ポリマが、原料として少なくとも3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンを反応させて得られるポリマを含有することを特徴とする請求項1記載のポリイミド前駆体系組成物。

【請求項11】ポリイミド系ポリマに、該ポリイミド系ポリマに対し0.01～100重量%の金属粉末が混合されていることを特徴とするポリイミド膜。

【請求項12】金属粉末が貴金属粉末であることを特徴とする請求項11記載のポリイミド膜。

【請求項13】貴金属がパラジウム、銀または金であることを特徴とする請求項12記載のポリイミド膜。

【請求項14】金属粉末の平均粒径が10 μ m以下であることを特徴とする請求項11記載のポリイミド膜。

【請求項15】金属粉末の平均粒径が1 μ m以下であることを特徴とする請求項11記載のポリイミド膜。

【請求項16】ポリイミド系ポリマが、原料として少なくとも3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを反応させて得られるポリイミド系ポリマを含有する

ことを特徴とする請求項11記載のポリイミド膜。

【請求項17】ポリイミド系ポリマが、原料として少なくとも3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンを反応させて得られるポリイミド系ポリマを含有することを特徴とする請求項11記載のポリイミド膜。

【請求項18】ポリイミド膜が基板上に形成されたものであることを特徴とする請求項11記載のポリイミド膜。

【請求項19】ポリイミド膜がフィルムであることを特徴とする請求項11記載のポリイミド膜。

【請求項20】ポリイミド膜上に金属を積層した積層体の製造方法において、請求項1～10のいずれかに記載のポリイミド前駆体系組成物を基板上に塗布、ブリーハー、キュアした後、無電解メッキ液に浸漬する工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項21】ポリイミド膜上に金属を積層した積層体の製造方法において、請求項11～19のいずれかに記載のポリイミド膜を無電解金属メッキ液に浸漬する工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項22】金属が銅またはニッケルであることを特徴とする請求項20または21記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリイミド膜上に金属メッキを施す場合に、簡素な処理工程でメッキができ、かつポリイミドと金属との高い接着性を発現可能なポリイミド前駆体系組成物、ポリイミド膜およびそれらを用いた積層体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メッキの技術には大きく分けて2つある。一つは無電解メッキ方法、もう一つは電解メッキ方法である。このうち無電解メッキ方法は、絶縁体上にメッキをすることができるので、ポリマの塗膜やフィルムなどの上に金属をメッキする際にしばしば用いられる。特に電子デバイス実装基板、フレキシブルプリント基板分野において、ポリイミド上に銅メッキを施す際に有効となる技術である。

【0003】ポリイミド上に金属を無電解メッキ方法でメッキするには一般に次のような工程で行われる。

- (1) ポリイミド前駆体系組成物を基板上に塗布する。
- (2) ブリーハーを行う。
- (3) キュアを行う。
- (4) コンディショニング溶液に該基板を浸漬する。
- (5) 水洗を行う。
- (6) プリディンヒングを行う。
- (7) キャピタライジングを行う。
- (8) 水洗を行う。
- (9) アクセレーティングを行う。
- (10) 水洗を行う。

(11) 無電解金属メッキ液に浸漬する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の方法では、基板を無電解金属メッキ液に浸漬する前処理として、無電解金属メッキ液中で行われる金属の析出反応を促進するための触媒として用いられるパラジウムをポリイミド表面に一面に配置するために、前述のごとく(4)～(10)の各工程が必要となり、工程数が極めて長く複雑であり、メッキ処理効率が悪いという問題があった。またメッキ後の金属とポリイミドとの接着性も低いという問題に遭遇した。

【0005】本発明は、かかる従来の諸欠点に鑑み創案されたもので、その目的とするところは、ポリイミド上に金属メッキを施す場合、簡素な処理工程でメッキができて、かつポリイミドと金属との高い接着性を発現可能なポリイミド前駆体系組成物、ポリイミド膜およびそれらを用いた積層体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、以下の構成を採ることにより達成される。

【0007】(1) ポリイミド前駆体系ポリマと、該ポリイミド前駆体系ポリマに対し0.01～100重量%の金属粉末を含有することを特徴とするポリイミド前駆体系組成物。

【0008】(2) ポリイミド系ポリマに、該ポリイミド系ポリマに対し0.01～100重量%の金属粉末が混合されていることを特徴とするポリイミド膜。

【0009】本発明のポリイミド前駆体系組成物について説明する。

【0010】本発明のポリイミド前駆体系組成物におけるポリイミド前駆体系ポリマとしては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸二無水物と、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシクロキサン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミンなどのジアミンとを非プロトン性極性溶媒中で反応させ得られるホリアミク酸、そのアルコールエステル、またはこれらがイミド化した既開環のポリイミドを挙げることができる。これらの中で特に好ましいポリイミド前駆体系ポリマは、原料として少なくとも3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを反応させて得られるポリマ、および原料として少なくとも3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンを反応させて得られるポリマ

である。非プロトン性極性溶媒の好ましい例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらのポリイミド前駆体系ポリマは、溶媒に溶解していてもよい。

【0011】感光性のポリイミド前駆体系ポリマとは、前記のようなポリイミド前駆体系ポリマに感光性基や感光性化合物を導入したものをいう。ポリイミド前駆体系ポリマを感光化するために使用される感光性化合物としては、アクリルエステル化合物、アクリルアミド化合物、ビスアジド、ビニル基を有するアミノ化合物などが例として挙げられる。感光性化合物の導入のしかたについては、特に限定されないが、ホリアミド酸と感光性化合物を混合する方法、ホリアミド酸を感光性のアルコールでエステル化する方法などが例として挙げられる。具体的な感光性のポリイミド前駆体系ポリマの組成としては、特公昭59-52822号公報に記載されているものを挙げることができる。

【0012】本発明のポリイミド前駆体系組成物における金属粉末には公知の全ての金属の粉末が含まれるが、無電解メッキの触媒として用いられる金属が好ましく、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの貴金属を挙げることができる。これらの中で好ましいのはパラジウム、銀、金であり、特に好ましいのはパラジウムである。

【0013】金属粉末の粒径については特に限定されないが、10μm以下が好ましく、より好ましくは1μm以下である。さらに好ましくは、0.5μm以下である。金属粉末の平均粒子径が小さいほど均一な金属メッキができるので好ましい。

【0014】本発明におけるポリイミド前駆体系組成物中の金属粉末の含有量としては、ポリイミド前駆体系ポリマに対し0.01～100重量%が好ましい。より好ましくは0.1～20重量%、さらに好ましくは、0.1～1重量%である。

【0015】ポリイミド前駆体系組成物中に金属粉末を混合する方法については特に限定されないが、ポリイミド前駆体系ポリマに金属粉末を攪拌や超音波振動などにより混合してもよいし、ポリイミド前駆体系ポリマを合成する過程において金属粉末を添加分散してもよい。また金属塩をポリイミド前駆体系ポリマ中に混合させておき、混合後還元して金属粉末にしてもよい。

【0016】本発明のポリイミド膜について説明する。

【0017】本発明のポリイミド膜におけるポリイミド系ポリマとは、イミド結合を有するポリマをいい、例えば前記のポリイミド前駆体系組成物におけるポリイミド前駆体系ポリマをキュアすることにより、溶媒除去およびイミド化をすることにより得られる。キュアとは熱処理を意味し、単一温度で行ってもよいし、段階的あるいは連続的に昇温しながら行ってもよい。キュア温度と

しては特に限定されないが、80～460℃が好ましい。より好ましくは150～410℃である。

【0018】本発明のポリイミド膜における金属粉末には前記のポリイミド前駆体系組成物において用いられる金属粉末と同様のものが使用しうる。ポリイミド膜中の金属粉末の含有量としては、ポリイミド系ポリマに対し0.01～100重量%が好ましい。より好ましくは0.1～20重量%である。

【0019】本発明におけるポリイミド膜とは、基板上に形成されたものあるいはそれ自体がフィルムとなっているものの両方を含む。

【0020】本発明のポリイミド膜を作製するには、例えば、前記の本発明にかかるポリイミド前駆体系組成物を基板に塗布、プリヘーク、キュアすればよい。基板としては、シリコンウエハ、アルミナ、ジルコニア、銅、ニッケル、クロム、ポリイミド、ポリイミド前駆体被膜などが挙げられる。基板への塗布方法としては、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティングなどが挙げられるが、好ましくはスピンコーティングである。プリヘークは、ある程度溶剤を除去する工程であり、その温度としては50～150℃が好ましく、より好ましくは70～110℃である。プリヘーク後にキュアすることにより、ポリイミド前駆体系ポリマをイミト化する。キュアの温度としては200～500℃が好ましく、より好ましくは300～450℃である。プリヘーク後キュア前に、塗膜の表面上に金属粉末が露出しやすいように、ポリイミド前駆体の溶媒や溶媒を含む溶液などに浸漬し、続いてリンスおよび/または乾燥させる操作を加えても良い。

【0021】ポリイミド膜のパターン形成を行う場合には、通常プリヘーク後キュア前に行う。ポリイミド前駆体系組成物が感光性を有する場合、プリヘーク後の塗膜を紫外光などの照射により選択的に露光し、つづいて現像を行い露光部または露光部を除去する。現像は、感光性ポリイミド前駆体系組成物の組成に応じた現像液で行えばよいが、通常、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのポリイミド前駆体系組成物の溶媒として一般に用いられているもの、あるいはこれらの溶媒とメタノール、エタノールなどのポリイミド前駆体系組成物の非溶媒との混合溶媒が用いられる。ポリイミド前駆体系組成物が感光性を有しない場合、プリヘーク後の塗膜上にフォトレジストを塗布し、該フォトレジストを露光、現像することによってパターン形成し、該パターンをマスクとして前記現像と同時にまたはその後にポリイミド塗膜のパターン形成を行う。

【0022】本発明のポリイミド前駆体系組成物およびポリイミド膜は、ポリイミド膜上に金属を積層した積層体の製造に用いられる。

【0023】本発明のポリイミド前駆体系組成物から前記

の方法によりポリイミド膜を作製し、あるいは別の方法により本発明のポリイミド膜を作製し、該ポリイミド膜を、積層したい金属のイオンを含有する無電解メッキ液に浸漬して、ポリイミド膜上に該金属のメッキを形成すればよい。このとき積層される金属薄膜の膜厚は0.01～10μm程度である。

【0024】無電解金属メッキ液に含有される金属イオンとしては、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、クロムイオン、亜鉛イオン、スズイオンなどが挙げられるが、本発明のポリイミド前駆体系組成物およびポリイミド膜は、該金属イオンが銅イオンまたはニッケルイオンの場合に特に有効である。無電解金属メッキ液中に金属イオン以外に存在する物質としては、例えば硝酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオンなどの負のイオン、ホルムアルデヒド、次亜リン酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウムなどの還元剤、酒石酸塩、クエン酸塩、ロッシュェル塩、エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム、酢酸ナトリウムなどの錯化剤などが挙げられる。無電解メッキ液としては市販のものも好ましく使用できる。無電解メッキ液中の金属イオン濃度としては0.001～0.3mol/lが好ましく、より好ましくは0.01～0.1mol/lである。処理時間としては1分～60分が好ましく、より好ましくは3～30分である。

【0025】無電解金属メッキ液に浸漬し引き上げた後のポリイミド膜には金属薄膜が形成されているので、該金属薄膜の表面の酸化を防止する処理を行うことが好ましい。例えば、市販の酸化防止表面処理剤を用い、該金属薄膜の表面に酸化防止被膜を形成することにより行うことができる。

【0026】

【実施例】

実施例1

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.0gを200ccのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、室温(約18℃)で撹拌しながら、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物32.2gを粉体で仕込み、室温で1時間撹拌し、更に55℃で2時間撹拌を続けた。この溶液に、ジエチルアミノエチルメタクリレート37.4gおよびミヒラーズ・ケトン0.94gを85ccのN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を添加、混合することにより、感光性ポリイミド前駆体の溶液を得た。

【0027】得られた感光性ポリイミド前駆体溶液10ccを取り、平均粒径が0.01μmのバリウム粉末0.07gをこの溶液の中に撹拌により分散した。つぎはこの組成物をスピンによりシリコンウエハに塗布し、80℃で30分間プリヘークを行った。膜厚は4μmであった。その後プリヘーク膜上にマスクを置き100mJ/cm²で露光後、N-メチル-2-ピロリドン、キシレンおよび水の7:3:1の混合液で現像を行った

後、イソプロピルアルコールでリンスを行った。この基板を窒素中で350℃、30分間キュアしポリイミドパターンとした。

【0028】その後無電解銅メッキ液E L C-S P（上村工業製）に基板を60℃、約30分間浸漬した。その後水洗し乾燥した。

【0029】その結果、ポリイミドパターン上に厚さ0.3μmの銅の薄膜が形成された。“セロテープ”（ニチバン製）を用いて金属薄膜の剥離試験（セロテープ剥離試験）を行った結果、ポリイミドとの接着性は良好であった。またポリイミドパターンを得てから、銅の薄膜を形成するまでの所用時間は、約30分と短時間であった。

【0030】比較例1

実施例1において、感光性ポリイミド前駆体溶液中にバラジウム粉末を分散せずにポリイミドパターンを形成し、無電解銅メッキ液に浸漬した。その結果、ポリイミドパターン上に銅の薄膜を形成することはできなかった。

【0031】比較例2

比較例1と全く同様にポリイミドパターンを形成した後、以下のような従来の方法で銅の薄膜を形成した。

【0032】コンディショニング溶液S K N-292（上村工業製）に基板を5分間浸漬し、水洗を行った。次にプリディッシング溶液S K N-194（上村工業製）に3分間基板を浸漬し、キャヒタライジング溶液S K N-194、S K N-195混合（上村工業製）に10分間基板を浸漬し、水洗を行った。次にアクセレーティング溶液S K N-196（上村工業製）に5分間基板を浸漬し、水洗を行った。続いて、無電解銅メッキ液E L C-S P（上村工業製）に30分間浸漬し、その後水洗し乾燥した。

【0033】その結果、ポリイミドパターン上に厚さ0.3μmの銅の薄膜が形成された。しかしながらセロテープ剥離試験の結果、部分的に銅がポリイミドから剥離した。またポリイミドパターンを得てから、銅の薄膜を形成するまでの所用時間は、約60分と長時間であった。

【0034】実施例2

実施例1において、ポリイミド前駆体溶液を、ジエチルアミノエチルスタクリレートおよびミヒラーズ・ケトン-N-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を添加、混合せずに合成し、非感光性のポリイミド前駆体の溶液を得た。

【0035】得られたポリイミド前駆体溶液10gを取り、平均粒径が0.05μmのハラジウム粉末0.07gをこの溶液の中に攪拌により分散した。このポリイミド前駆体組成物をスピナによりシリコンウェハーに塗布し、80℃で30分間プリバークを行った。膜厚は4μmであった。その後、N-メチル-2-ピロリドン、キ

シレンおよび水の7:3:1の混合液中に10秒間浸漬した後、イソプロピルアルコールでリンス、乾燥した。この基板を窒素中で350℃、30分間キュアしポリイミドとした。

【0036】その後無電解銅メッキ液E L C-S P（上村工業製）に60℃、約30分間浸漬した。その後水洗し乾燥した。

【0037】その結果、ポリイミド上に厚さ0.3μmの銅の薄膜が形成された。セロテープ剥離試験の結果、ポリイミドとの接着性は良好であった。またポリイミドパターンを得てから、銅の薄膜を形成するまでの所用時間は、約30分と短時間であった。

【0038】比較例3

実施例2と全く同様に非感光性のポリイミド前駆体の溶液をシリコンウェハーに塗布し、その後80℃で30分間プリバークを行った。膜厚は4μmであった。この基板を窒素中で350℃、30分間キュアしポリイミドとした。その後比較例2と同様にコンディショニング、水洗、プリディッシング、キャヒタライジング、水洗、アクセレーティング、水洗の各工程を経た後、無電解銅メッキ液に30分間浸漬し、その後水洗し乾燥した。

【0039】その結果、ポリイミドパターン上に厚さ0.3μmの銅の薄膜が形成された。しかしながらセロテープ剥離試験の結果、部分的に銅がポリイミドから剥離した。またポリイミドパターンを得てから、銅の薄膜を形成するまでの所用時間は、約60分と長時間であった。

【0040】実施例3

実施例1において、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の代わりに、3,3',4,4'-ヒフェニルテトラカルボン酸二無水物29.4gとハラフェニレンジアミン10.8gを用いてポリイミド前駆体を合成し、得られたポリイミド前駆体を用いて実施例1と同様にポリイミドパターン上に厚さ0.3μmの銅の薄膜を形成した。セロテープ剥離試験の結果、ポリイミドとの接着性は良好であった。またポリイミドパターンを得てから、銅の薄膜を形成するまでの所用時間は、約30分と短時間であった。

【0041】実施例4

実施例1と全く同様にポリイミドパターンを形成した後、無電解ニッケルメッキ液“ニムデン”S N（上村工業製）に80℃、約10分間浸漬した。その後水洗し乾燥した。その結果、ポリイミドパターン上に厚さ1μmのニッケル薄膜が形成された。セロテープ剥離試験の結果、ポリイミドとの接着性は良好であった。またポリイミドパターンを得てから、ニッケルの薄膜を形成するまでの所用時間は、約10分と短時間であった。

【0042】比較例4

実施例4において、感光性ポリイミド前駆体溶液にバ

パラジウム粉末を分散せずにポリイミドパターンを形成し、無電解ニッケルメッキ液に浸漬した。その結果、ポリイミドパターン上にニッケルの薄膜を形成することはできなかった。

【0043】比較例 4

比較例 1 と全く同様にポリイミドパターンを形成した後、以下のような従来の方法で銅の薄膜を形成した。

【0044】コンディショニング溶液 A C L - 0 0 7

(上村工業製) に基板を 5 分間浸漬し、水洗を行った。次にプリディップング溶液 S K N - 1 9 4 (上村工業製) に 3 分間基板を浸漬し、キャピタライジング溶液 S K N - 1 9 4, S K N - 1 9 5 混合 (上村工業製) に 1 0 分間基板を浸漬し、水洗を行った。次にアクセレーティング溶液 S K N - 1 9 6 (上村工業製) に 5 分間基板を浸漬し、水洗を行った。つづいて無電解ニッケルメッキ液 “ニムデン” S X (上村工業製) に 8 0℃、1 0 分間浸漬し、その後水洗し乾燥した。

【0045】その結果、ポリイミドパターン上に厚さ 1 μ m のニッケルの薄膜が形成された。しかしながらセロテープ剥離試験の結果、部分的に銅がポリイミドから剥離した。またポリイミドパターンを得てから、ニッケルの薄膜を形成するまでの所用時間は、約 4 0 分と長時間であった。

【0046】

【発明の効果】従来は、ポリイミド膜の上に銅やニッケルのメッキを無電解メッキで行う場合、金属の析出反応を促進するための触媒として用いられるパラジウムをポリイミド表面に一面に配置するための工程が必要であったが、本発明によると、あらかじめポリイミド膜がパラジウム粉末を含有するので、上記工程が不要となり、メッキ効率が非常に優れたものとなる。また、従来の方法によるよりも、メッキ後の金属とポリイミドとの接着性も優れたものとなる。